

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2002-146156  
(43) Date of publication of application : 22.05.2002

---

(51) Int.Cl. C08L 57/00  
C08F 2/24  
C08F 2/44  
C08K 5/00  
// C09D 11/00

---

(21) Application number : 2000-347834 (71) Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP  
(22) Date of filing : 15.11.2000 (72) Inventor : TAKASU SHINKIYUUSHI SHIRATANI TOSHI FUMI TAKESHITA KIMIYA MURAYAMA TETSUO SHIMIZU KANJI

---

(54) COLORING AGENT-CONTAINING POLYMER EMULSION AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coloring agent-containing polymer emulsion dispersed with polymer fine particles containing the coloring agent, capable of incorporating a high concentration coloring agent in the polymer fine particles and also not showing a percolation of the coloring agent with time from the polymer fine particles, and a method for producing the same emulsion.

SOLUTION: This coloring agent-containing polymer emulsion dispersed with polymer fine particles containing the coloring agent is provided by using the coloring agent in the coloring agent containing polymer fine particles, which is  $\geq 2$  kinds of oil soluble dyes soluble to the monomer of the above polymer, and the method for producing the above coloring agent-containing polymer emulsion is provided by emulsifying an oil phase containing a polymerizable monomer and  $\geq 2$  kinds of oil soluble dyes soluble to the above monomer as the coloring agent, in water in the presence of a surfactant to form a coloring agent-containing monomer emulsion, and then polymerizing the above monomer in the presence of a polymerization initiator.

Searching PAJ

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-146156

(P2002-146156A)

(43)公開日 平成14年5月22日(2002.5.22)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 8 L 57/00  
C 0 8 F 2/24  
2/44  
C 0 8 K 5/00  
// C 0 9 D 11/00

識別記号

F I  
C 0 8 L 57/00  
C 0 8 F 2/24  
2/44  
C 0 8 K 5/00  
C 0 9 D 11/00

テマコト\*(参考)  
4 J 0 0 2  
Z 4 J 0 1 1  
B 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数7 O.L (全8頁)

(21)出願番号 特願2000-347834(P2000-347834)

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(22)出願日 平成12年11月15日(2000.11.15)

(72)発明者 高巣 真弓子

神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 白谷 俊史

神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74)代理人 100103997

弁理士 長谷川 曜司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 着色剤含有重合体エマルジョン及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 着色剤を含有する重合体微粒子が分散した着色剤含有重合体エマルジョンにおいて、重合体微粒子中に着色剤を高濃度で含有させ得ると共に、その着色剤の重合体微粒子からの経時による滲出がない着色剤含有重合体エマルジョン、及びその着色剤含有重合体エマルジョンの製造方法を提供する。

【構成】 着色剤を含有する重合体微粒子が分散した着色剤含有重合体エマルジョンであって、該着色剤含有重合体微粒子における着色剤が、該重合体の単量体に可溶の2種以上の油溶性染料である着色剤含有重合体エマルジョン、及び、重合可能な単量体、及び着色剤としての、該単量体に可溶の2種以上の油溶性染料を含有する油相を、界面活性剤の存在下に水中に乳化させて着色剤含有単量体エマルジョンとなした後、重合開始剤の存在下に該単量体を重合させる前記着色剤含有重合体エマルジョンの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 着色剤を含有する重合体微粒子が分散した着色剤含有重合体エマルジョンであって、該着色剤含有重合体微粒子における着色剤が、該重合体の単量体に可溶の2種以上の油溶性染料であることを特徴とする着色剤含有重合体エマルジョン。

【請求項2】 2種以上の油溶性染料が、最多含有量の染料と、その無機性／有機性値に対して0.2～2倍の無機性／有機性値を有する染料である請求項1に記載の着色剤含有重合体エマルジョン。

【請求項3】 2種以上の油溶性染料が、化学構造上同種骨格を有する染料である請求項1又は2に記載の着色剤含有重合体エマルジョン。

【請求項4】 重合体微粒子における着色剤の含有量が、重合体100重量部に対して0.01～150重量部である請求項1乃至3のいずれかに記載の着色剤含有重合体エマルジョン。

【請求項5】 重合体微粒子が、平均粒子径20～500nmのものである請求項1乃至4のいずれかに記載の着色剤含有重合体エマルジョン。

【請求項6】 重合可能な単量体、及び着色剤としての、該単量体に可溶の2種以上の油溶性染料を含有する油相を、界面活性剤の存在下に水中に乳化させて着色剤含有単量体エマルジョンとなした後、重合開始剤の存在下に該単量体を重合させることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の着色剤含有重合体エマルジョンの製造方法。

【請求項7】 乳化及び重合を、単量体100重量部に対して0.001重量部以上の共界面活性剤の共存下でなす請求項6に記載の着色剤含有重合体エマルジョンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、着色剤含有重合体エマルジョン及びその製造方法に関し、特に水性インクや水性塗料等として用いるに好適な着色剤含有重合体エマルジョン及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、有機顔料としての着色剤含有重合体エマルジョンは、その固形分濃度を調整するか、或いは、乾燥させた後の重合体微粒子を再乳化させる等により、水性インクや水性塗料等に用いられており、そのエマルジョンの製造方法としては、通常、結着材用重合体成分の単量体を乳化重合して得られる重合体微粒子を染色するか、或いは、着色剤の存在下に乳化重合する乳化重合法が採られているが、更に、結着材用重合体成分の単量体を分散重合して得られた重合体微粒子を油溶性染料等で染色する分散重合染色法も提案されている（例えば、特開平10-206428号公報等参照。）。

【0003】 しかしながら、乳化重合法においては、染色操作が必要となったり、色調の鮮明さが不十分である等の欠点があり、又、分散重合染色法においては、染色工程に時間を要するばかりか、重合体微粒子の粒径が十分な小粒径とは言えず、又、一般に着色力が不足している等の欠点があった。

【0004】 これに対して、乳化重合法及び分散重合染色法等における前述の欠点を解消することを目的として、WO99/40123号公報には、重合体微粒子が微小粒径であると共に、該重合体微粒子中に着色剤を高濃度で含有させることにより十分な着色力を有し、水性インクや水性塗料等に用いたときの色調の鮮明さ等を発現できる着色剤含有重合体エマルジョンの製造方法が開示されている。しかしながら、本発明者等の検討によると、そこに開示される方法では、重合体微粒子中に着色剤を高濃度で含有させたときに、経時によりその着色剤が重合体微粒子から滲出し、水性インクや水性塗料等に用いたときの色調の鮮明さ等が欠けるという問題があることが判明した。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前述の従来技術に鑑みてなされたもので、従って、本発明は、着色剤を含有する重合体微粒子が分散した着色剤含有重合体エマルジョンにおいて、重合体微粒子中に着色剤を高濃度で含有させ得ると共に、その着色剤の重合体微粒子からの経時による滲出がない着色剤含有重合体エマルジョン、及びその着色剤含有重合体エマルジョンの製造方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、重合体微粒子に含有させる着色剤を特定の2種以上の染料とすることによって、前記目的が達成できることを見出し本発明を完成したもので、即ち、本発明は、着色剤を含有する重合体微粒子が分散した着色剤含有重合体エマルジョンであって、該着色剤含有重合体微粒子における着色剤が、該重合体の単量体に可溶の2種以上の油溶性染料である着色剤含有重合体エマルジョン、を要旨とする。

【0007】 又、本発明は、重合可能な単量体、及び着色剤としての、該単量体に可溶の2種以上の油溶性染料を含有する油相を、界面活性剤の存在下に水中に乳化させて着色剤含有単量体エマルジョンとなした後、重合開始剤の存在下に該単量体を重合させる前記着色剤含有重合体エマルジョンの製造方法、を要旨とする。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 本発明の着色剤含有重合体エマルジョンにおいて、重合体微粒子を構成する重合体は、着色剤の結着材としての機能を有し、後述する重合可能な単量体の重合によって得られたものであり、その単量体としては、特に限定されるものではなく、従来より、例

えば着色剤含有重合体のエマルジョン重合等に用いられている各種の単量体が挙げられる。

【0009】本発明における単量体としては、ビニル系単量体が好ましく、具体的には、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -エチルスチレン等の $\alpha$ -置換スチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、  
2, 5-ジメチルスチレン等の核置換スチレン、 $p$ -クロロスチレン、 $p$ -ブロモスチレン、ジブロモスチレン等の核置換ハログン化スチレン等のビニル芳香族類、

(メタ) アクリル酸【尚、ここで、「(メタ) アクリル」とは、アクリル及びメタクリルを意味するものとし、以下も同様とする。】、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸類、メチル(メタ) アクリレート、エチル(メタ) アクリレート、プロピル(メタ) アクリレート、ブチル(メタ) アクリレート、ベンチル(メタ) アクリレート、ヘキシリル(メタ) アクリレート、2-エチルヘキシリル(メタ) アクリレート、グリシル(メタ) アクリレート、ベンジル(メタ) アクリレート等の不飽和カルボン酸エステル類、(メタ) アクリルアルデヒド、(メタ) アクリロニトリル、(メタ) アクリルアミド等の不飽和カルボン酸誘導体類、N-ビニルビリジン、N-ビニルビロリド等のN-ビニル化合物類、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類、塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル化合物類、アリルアルコール、アリルメチルエーテル、アリルエチルエーテル、アリルメチルケトン、アリル酢酸、アリルフェノール等のアリル化合物類、N-メチロールアクリルアミド、N-エチロールアクリルアミド、N-プロパノールアクリルアミド、N-メチロールマレインアミド酸、N-メチロールマレインアミド酸エステル、N-メチロールマレイミド、N-エチロールマレイミド等のN-置換不飽和アミド類、ブタジエン、イソブレン等の共役ジエン類、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルシクロヘキサン等の多官能ビニル化合物類、エチレングリコールジ(メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、テトラメチレングリコールジ(メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ) アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、グリセロールジ(メタ) アクリレート、グリセロールトリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールジ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールベンタ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ) アクリレート、ソルビトールトリ(メタ) アクリレート、ソルビトールベンタ(メタ) アクリレート、ソルビトールヘキサ(メタ) アクリレート等の多官能アクリレート類等が挙げられる。

尚、これらの中で、N-置換不飽和アミド類、共役ジエン類、多官能ビニル化合物類、及び多官能アクリレート類等は、生成された重合体に架橋反応を生起させることもできる。

【0010】本発明において、これらのビニル系単量体の重合によって得られるビニル系重合体としては、具体的には、例えば、スチレン単独重合体、スチレン-(メタ) アクリル酸共重合体、スチレン-(メタ) アクリル酸エステル共重合体、スチレン-(メタ) アクリル酸-(メタ) アクリル酸エステル共重合体、(メタ) アクリル酸-(メタ) アクリル酸エステル共重合体等が代表的なものとして挙げられる。

【0011】又、本発明の着色剤含有重合体エマルジョンにおいて、着色剤としては、前記単量体に可溶の2種以上の油溶性染料であることを必須とし、これらの条件を満足しない着色剤では本発明の目的を達成することができない。尚、ここで、単量体に可溶とは、25°Cにおいて、用いられる単量体に対して0.01g以上の溶解度を示すものを言う。

【0012】本発明における着色剤としての油溶性染料としては、具体例には、例えば、ブラック用として、例えば、C. I. (カラーインデックス) Nameで、C. I. ソルベントブラック3、同5、同7、同27、同28、同29、同34等が、又、イエロー用として、例えば、C. I. ソルベントイエロー16、同21、同25、同29、同33、同56、同82、同88、同89、同150、同151、同163等、及び、C. I. ソルベントオレンジ14、同37、同40、同44、同45等が、又、マゼンタ用として、例えば、C. I. ソルベントレッド24、同27等、及び、C. I. ソルベントバイオレット13、同14、同21、同27等が、又、シアン用として、例えば、C. I. ソルベントブルー14、同25、同38、同48、同67、同68、同70、同132等、及び、C. I. ソルベントグリーン3等が挙げられる。

【0013】又、これらは、アゾ系(モノアゾ系、ジスアゾ系、トリスアゾ系等)、トリフェニルメタン系、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、アントラキノン系、スチリル系、ナフタレン系、ペリレン系、テリレン系、クアテリレン系、ジケトビロロビロール系、クマリン系、オキサジン系、アントラセン系、アザメチン系、イソインドリン系、イソインドリノン系、メチソ系、又はポルフィリン系であるのが好ましく、これらの中で、2種以上の油溶性染料としては、化学構造上互いに異種

骨格（系列）の染料の組み合わせであってもよいが、化學構造上互いに同種骨格（系列）の染料の組み合わせであるのが好ましい。

【0014】又、前記油溶性染料において、2種以上の油溶性染料が、最多含有量の染料と、その無機性／有機性値に対して0.2～2倍の無機性／有機性値を有する染料であるのが好ましく、0.5～1.5倍の無機性／有機性値を有する染料であるのが更に好ましく、0.75～1.25倍の無機性／有機性値を有する染料であるのが特に好ましい。

【0015】尚、ここで、染料の前記無機性／有機性値は、例えば「有機概念図—基礎と応用」（甲田善生著、三共出版発行）に基づいて、染料の無機性値（I）と有機性値（O）を求め、その両者値から算出したものである。

【0016】更に、本発明の着色剤含有重合体エマルジョンにおいて、重合体微粒子における着色剤の含有量は、重合体100重量部に対して0.01～150重量部であるのが好ましく、0.5～130重量部であるのが更に好ましく、5～100重量部であるのが特に好ましい。

【0017】又、本発明の着色剤含有重合体エマルジョンにおいて、重合体微粒子は、平均粒子径が20～500nmであるのが好ましく、20～300nmであるのが更に好ましく、20～200nmであるのが特に好ましい。尚、ここで、平均粒子径とは、光ドップラー式粒度分布計（日機装社製「MICROTRAC粒度分布計」）で測定した体積平均粒子径である。

【0018】本発明の前記着色剤含有重合体エマルジョンは、通常の乳化重合法等によっても製造することができるが、例えば、前記の重合可能な单量体、及び着色剤としての、該单量体に可溶の2種以上の前記の油溶性染料を含有する油相を、界面活性剤の存在下に水中に乳化させて着色剤含有单量体エマルジョンとなした後、重合開始剤の存在下に該单量体を重合させる方法により製造するのが、重合体微粒子中に着色剤を高濃度に含有させることができるので好ましい。

【0019】ここで、用いられる界面活性剤としては、特に限定されるものではなく、従来よりエマルジョン重合に用いられているアニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等の各種界面活性剤を用いることができる。

【0020】そのアニオン性界面活性剤としては、具体的には、例えば、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム等の高級脂肪酸塩類、ドデシル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、セチル硫酸ナトリウム、ステアリル硫酸ナトリウム、オレイル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸エステル塩類、オクチルアルコール硫酸エステルナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム、ラウリルア

ルコール硫酸エステルアンモニウム等の高級アルコール硫酸エステル塩類、アセチルアルコール硫酸エステルナトリウム等の脂肪族アルコール硫酸エステル塩類、ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム、セチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ステアリルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オレイルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩類、イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム等のアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩類、ラウリル磷酸ナトリウム、ステアリル磷酸ナトリウム等のアルキル磷酸エステル塩類、ラウリルエーテル硫酸ナトリウムのポリエチレンオキサイド付加物、ラウリルエーテル硫酸アンモニウムのポリエチレンオキサイド付加物、ラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミンのポリエチレンオキサイド付加物等のアルキルエーテル硫酸塩のポリエチレンオキサイド付加物類、ノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウムのポリエチレンオキサイド付加物等のアルキルフェニルエーテル硫酸塩のポリエチレンオキサイド付加物類、ラウリルエーテル磷酸ナトリウムのポリエチレンオキサイド付加物等のアルキルエーテル磷酸塩のポリエチレンオキサイド付加物類、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムプロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ラノリン誘導第4級アンモニウム塩等の第4級アンモニウム塩類、ラウリルビリジニウムクロライド、ラウリルビリジニウムプロマイド、セチルビリジニウムクロライド等のビリジニウム塩類、2-ステアリルヒドロキシエチル-2-イミダゾリン誘導体等のイミダゾリニウム塩類、N,N-ジエチルーステアロアミド-メチルアミン塩酸塩、ポリオキシエチレンステアリルアミン等のアミン塩類等を挙げることができる。

【0021】又、カチオン性界面活性剤としては、具体的には、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムプロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ラノリン誘導第4級アンモニウム塩等の第4級アンモニウム塩類、ラウリルビリジニウムクロライド、ラウリルビリジニウムプロマイド、セチルビリジニウムクロライド等のビリジニウム塩類、2-ステアリルヒドロキシエチル-2-イミダゾリン誘導体等のイミダゾリニウム塩類、N,N-ジエチルーステアロアミド-メチルアミン塩酸塩、ポリオキシエチレンステアリルアミン等のアミン塩類等を挙げができる。

【0022】又、ノニオン性界面活性剤としては、具体的には、例えば、ポリエチレングリコールセチルエーテル、ポリエチレングリコールステアリルエーテル、ポリエチレングリコールオレイルエーテル、ポリエチレングリコールベヘニルエーテル等のポリエチレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールポリブロピレングリコールセチルエーテル、ポリエチレングリコールポリブロピレングリコールデシルテトラデシルエーテル等のポリエチレングリコールポリブロピレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールオク

チルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル等のポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル類、モノステアリン酸エチレングリコール、ジステアリン酸エチレングリコール、ステアリン酸ジエチレングリコール、ジステアリン酸ポリエチレングリコール、モノラウリン酸ポリエチレングリコール、モノステアリン酸ポリエチレングリコール、モノオレイン酸ポリエチレングリコール等のポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、モノミリスチン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、モノイソステアリン酸グリセリル、ジステアリン酸グリセリル、ジオレイン酸グリセリル等のグリセリン脂肪酸エステル類、モノバルミチン酸ソルビタン、モノステアリン酸ソルビタン、トリステアリン酸ソルビタン、モノオレイン酸ソルビタン、トリオレイン酸ソルビタン等のソルビタン脂肪酸エステル類、モノステアリン酸グリセリルのポリエチレンオキサイド付加物、モノオレイン酸グリセリルのポリエチレンオキサイド付加物等のグリセリン脂肪酸エステルのポリエチレンオキサイド付加物類、モノバルミチン酸ソルビタンのポリエチレンオキサイド付加物、モノステアリン酸ソルビタンのポリエチレンオキサイド付加物、トリステアリン酸ソルビタンのポリエチレンオキサイド付加物、モノオレイン酸ソルビタンのポリエチレンオキサイド付加物等のソルビタン脂肪酸エステルのポリエチレンオキサイド付加物類、モノラウリン酸ソルビットのポリエチレンオキサイド付加物、テトラステアリン酸ソルビットのポリエチレンオキサイド付加物、ヘキサステアリン酸ソルビットのポリエチレンオキサイド付加物、テトラオレイン酸ソルビットのポリエチレンオキサイド付加物等のソルビット脂肪酸エステルのポリエチレンオキサイド付加物類、ヒマシ油のポリエチレンオキサイド付加物類等を挙げることができる。

【0023】又、本発明においては、重合可能な単量体、及び着色剤としての、該単量体に可溶の2種以上の油溶性染料を含有する油相の平均粒子径を後述する特定の範囲に保つために、前記界面活性剤に共界面活性剤を共存させることができると好ましく、その共界面活性剤としては、水不溶性若しくは難溶性で且つ单量体可溶性であり、詳細後述する、従来公知の“ミニエマルジョン重合”において用いられているものを用いることができる。

【0024】好適な共界面活性剤としては、具体的には、例えば、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカン等の炭素数8～30のアルカン類、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素数8～30のアルキルアルコール類、ラウリル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等の炭素数8～30のアルキル(メタ)アクリレート類、ラウリルメルカプタン、セチ

ルメルカプタン、ステアリルメルカプタン等の炭素数8～30のアルキルチオール類、及び、その他、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート等のポリマー又はポリアダクト類、カルボン酸類、ケトン類、アミン類等が挙げられる。

【0025】本発明の着色剤含有重合体エマルジョンの製造方法において、重合可能な単量体、及び着色剤としての、該単量体に可溶の2種以上の油溶性染料を含有する油相を、前記界面活性剤の存在下に、好ましくは前記共界面活性剤の共存下に、水中に乳化させて着色剤含有単量体エマルジョンとなすには、例えば、着色剤、或いは更に共界面活性剤を加えた単量体溶液と、界面活性剤の水溶液とを、ピストンホモジナイザー、マイクロ流動化装置(例えば、マイクロフルーディックス社製「マイクロフルーダイザーゼ」)、超音波分散機等の剪断混合装置によって均一に混合し、乳化させる。その際、水に対する単量体の仕込み量は、水との合計量に対して0.1～50重量%程度とし、着色剤の使用量は、前記単量体100重量部に対して、好ましくは0.01～150重量部、更に好ましくは0.5～130重量部、特に好ましくは5～100重量部とし、界面活性剤の使用量は、前記単量体100重量部に対して、0.01重量部以上で、形成されるエマルジョンの存在下において臨界ミセル濃度(CMC)未満とすることが好ましく、又、共界面活性剤の使用量は、前記単量体100重量部に対して、好ましくは0.001重量部以上、更に好ましくは0.1～10重量部とする。

【0026】尚、この着色剤含有単量体エマルジョンにおける単量体液滴の平均粒子径は、前述と同様の方法による体積平均粒子径として、20～500nmであるのが好ましく、20～300nmであるのが更に好ましく、20～200nmであるのが特に好ましい。

【0027】次いで、本発明の着色剤含有重合体エマルジョンの製造方法において、前記着色剤含有単量体エマルジョンを、重合開始剤の存在下に該単量体を重合させるには、例えば、前述の着色剤含有単量体エマルジョン形成時の、着色剤、或いは更に共界面活性剤を加えた単量体溶液、又は界面活性剤の水溶液のいずれかに、単量体100重量部に対して、好ましくは0.01～30重量部、更に好ましくは0.1～10重量部の重合開始剤を予め加えておくか、又は、着色剤含有単量体エマルジョン形成後の該エマルジョンに水溶液等として同上量の重合開始剤を加え、その重合開始剤の分解温度以上の温度、例えば、好ましくは30～95℃、更に好ましくは50～95℃の温度で、通常1～6時間の時間加熱することによりなされる。

【0028】ここで、重合開始剤としては、特に限定されるものではなく、従来よりラジカル重合等に用いられているもの中から使用する単量体の種類に応じて適宜選択して用いることができ、具体的には、例えば、2,

2' -アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、2, 2' -アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2' -アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' -アゾビス(2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)、2, 2' -アゾビス(シクロヘキシカルボニトリル)等のアゾビスニトリル類、アセチルバーオキサイド、オクタノイルバーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルバーオキサイド等のジアシルバーオキサイド、ジ-t-ブチルバーオキサイド等のジアルキルバーオキサイド、 $\alpha$ -クミルバーオキシビラート、t-ブチルバーオキシオクトエート、t-ブチルバーオキシネオデカノエート、t-ブチルバーオキシラウレート、t-ブチルバーオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルバーオキシソフタレート等のバーオキシエステル、t-ブチルヒドロバーオキサイド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロバーオキサイド、クメンヒドロバーオキサイド、ジソプロビルベンゼンヒドロバーオキサイド等のヒドロバーオキサイド、t-ブチルバーオキシソプロビルカーボネート等のバーオキシカーボネット等の有機過酸化物類等、過酸化水素等の無機過酸化物類、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩類等のラジカル重合開始剤が挙げられる。尚、これらは2種以上併用してもよく、又、レドックス重合開始剤を併用してもよい。

【0029】尚、本発明における、前述の、臨界ミセル濃度(CMC)未満の界面活性剤量及び共界面活性剤の共存下における単量体エマルジョンの重合開始剤の存在下での該単量体の重合は、例えば、P.L.Tang, E.D.Sudo I, C.A.Silebi, M.S.El-Aasser; J.Appl.Polym.Sci., 第43巻, 1059頁(1991)等に記載されている、所謂“ミニエマルジョン重合”として知られており、臨界ミセル濃度(CMC)以上の界面活性剤量の存在下での、数 $\mu$ 程度の粒径の単量体液滴の水性エマルジョンを水溶性重合開始剤を用いて重合させる従来の乳化重合が、界面活性剤ミセル内で重合を開始し、単量体液滴からの単量体の拡散による供給を受けて重合体微粒子が成長し形成されるのに対して、“ミニエマルジョン重合”では、単量体液滴内で単量体が重合することから均一な重合体微粒子が形成され、又、更に、本発明のような着色剤使用の場合には、従来の乳化重合においては、単量体エマルジョン段階では単量体液滴内に存在している着色剤が、単量体とのその水溶解性等の差により、単量体のミセルへの拡散による重合に伴って単独で存在することとなるのに対して、“ミニエマルジョン重合”では、重合過程において単量体の拡散が不要なことから、着色剤はそのまま重合体微粒子内に存在し得ることとなるという相違が生じ

る。

【0030】又、例えば、J.S.Guo, M.S.El-Aasser, J.W.Vanderhoff; J.Polym.Sci.:Polym.Chem.Ed., 第27巻, 691頁(1989)等に記載されている、粒子径5~50nmの微粒子の所謂“マイクロエマルジョン重合”は、臨界ミセル濃度(CMC)以上の界面活性剤を多量に使用するものであり、得られる重合体微粒子中に多量の界面活性剤が混入するとか、或いは、その除去のために水洗浄、酸洗浄、或いはアルカリ洗浄等の工程に多大な時間を要する等の問題が存在する。

【0031】尚、本発明において、前記重合後、重合体微粒子表面からの着色剤の滲出を更に抑える等の目的で、熱処理を施す等により重合体微粒子表面に架橋を施してもよい。又、用いた界面活性剤等は、必要に応じて、水洗浄、酸洗浄、或いはアルカリ洗浄等によって除去してもよい。

【0032】又、本発明の着色剤含有重合体エマルジョンには、必要に応じてこの種重合体微粒子に用いられる酸化防止剤、紫外線吸収剤等の公知の各種添加剤が添加されてもよい。

### 【0033】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【0034】実施例1

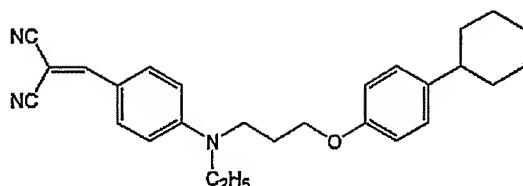
スチレン8.8g、メタクリル酸0.8g、下記構造式(A)であり、無機性/有機性値が0.49のスチリル系油溶性染料4.8g、下記構造式(B)であり、無機性/有機性値が0.43のスチリル系油溶性染料1.6g、及び共界面活性剤としてのヘキサデカン0.32gを、室温で攪拌混合して均一溶液となし、該溶液を、脱塩水62.5gに界面活性剤としてのドデシル硫酸ナトリウム1.10g、及び炭酸水素ナトリウム0.081gを溶解させた水溶液中に、攪拌しながら滴下し、滴下終了後、更に10分間スターラーで攪拌して得た黄色分散液を、超音波分散機(SMT社製「ULTRASONIC HOMOGENIZER UH-600」)にて20分間処理することにより、黄色の、着色剤含有単量体エマルジョンを作製した。得られた単量体エマルジョンの単量体液滴の平均粒子径を光ドップラー式粒度分布計(日機装社製「MICROTRAC粒度分布計」)で測定したところ、体積平均粒子径で約80nmであった。

#### 【0035】

#### 【化1】

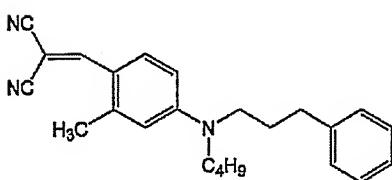
11

(A)



12

(B)



【0036】得られた着色剤含有単量体エマルジョンを、攪拌器、冷却器、及び温度計を取り付けた内容積200mlの4つ口フラスコに移し、窒素気流下、60℃に昇温した後、脱塩水1.5gに重合開始剤としての過硫酸カリウム0.24gを溶解させた水溶液を添加して重合を開始し、3.5時間経過後に重合を終了させることにより、黄色の、着色剤含有スチレン-メタクリル酸共重合体のエマルジョンを作製した。得られた共重合体エマルジョンの共重合体微粒子の平均粒子径は体積平均粒子径で約80nmであり、着色剤を該共重合体100重量部に対して66.7重量部含有するものであった。又、単量体の転化率は94%であった。

【0037】得られた着色剤含有共重合体エマルジョンを、フラスコ中で室温で1日静置した後、共重合体微粒子から滲出しフラスコ底に析出した染料結晶の有無を目視観察したところ、その存在を確認できなかった。

【0038】比較例1  
スチレン9.2g、メタクリル酸0.8g、前記構造式(A)のスチリル系油溶性染料6.0g、及び共界面活性剤としてのヘキサデカン0.32gを、室温で攪拌混合して均一溶液となし、該溶液を、脱塩水6.5gに界面活性剤としてのドデシル硫酸ナトリウム0.74g、及び炭酸水素ナトリウム0.081gを溶解させた水溶液中に、攪拌しながら滴下し、滴下終了後、更に10分間スターラーで攪拌して得た黄色分散液を、超音波分散機にて20分間処理することにより、黄色の、着色剤含有単量体エマルジョンを作製した。得られた単量体エマルジョンの単量体液滴の平均粒子径は体積平均粒子径で約80nmであった。

【0039】得られた着色剤含有単量体エマルジョンを、重合時間を4時間とした外は、実施例1と同様にして重合させることにより、黄色の、着色剤含有スチレン-メタクリル酸共重合体のエマルジョンを作製した。得られた共重合体エマルジョンの共重合体微粒子の平均粒子径は体積平均粒子径で約80nmであり、着色剤を該

20

共重合体100重量部に対して60.0重量部含有するものであった。又、単量体の転化率は95%であった。

得られた着色剤含有共重合体エマルジョンについて、実

施例1と同様にして共重合体微粒子から滲出しフラスコ

底に析出した染料結晶の有無を目視観察したところ、多

量の染料結晶が認められた。

【0040】比較例2

スチレン12g、メタクリル酸0.8g、前記構造式(B)のスチリル系油溶性染料3.2g、共界面活性剤としてのヘキサデカン0.32g、及び重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル0.48gを、室温で攪拌混合して均一溶液となし、該溶液を、脱塩水6.4.0gに界面活性剤としてのドデシル硫酸ナトリウム2.21gを溶解させた水溶液中に、攪拌しながら滴下し、滴下終了後、更に10分間スターラーで攪拌して得た黄色分散液を、超音波分散機にて20分間処理することにより、黄色の、着色剤含有単量体エマルジョンを作製した。得られた単量体エマルジョンの単量体液滴の平均粒子径は体積平均粒子径で約65nmであった。

【0041】得られた着色剤含有単量体エマルジョンを、重合開始剤水溶液をあらたに加えなかった外は、実施例1と同様にして重合させることにより、黄色の、着色剤含有スチレン-メタクリル酸共重合体のエマルジョンを作製した。得られた共重合体エマルジョンの共重合体微粒子の平均粒子径は体積平均粒子径で約65nmであり、着色剤を該共重合体100重量部に対して25.0重量部含有するものであった。又、単量体の転化率は94%であった。得られた着色剤含有共重合体エマルジョンについて、実施例1と同様にして共重合体微粒子から滲出しフラスコ底に析出した染料結晶の有無を目視観察したところ、多量の染料結晶が認められた。

【0042】

【発明の効果】本発明によれば、着色剤を含有する重合体微粒子が分散した着色剤含有重合体エマルジョンにおいて、重合体微粒子中に着色剤を高濃度で含有させ得る

50

と共に、その着色剤の重合体微粒子からの経時による滲出がない着色剤含有重合体エマルジョン、及びその着色剤含有重合体エマルジョンの製造方法を提供することができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 竹下 公也 F ターム(参考) 4J002 AA001 BC011 BC031 BC071  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 BC081 BC091 BC111 BD031  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内 BD101 BD111 BE001 BE011  
(72)発明者 村山 敬郎 BE041 BF011 BF021 BG011  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 BG041 BG051 BG101 BG131  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内 BH021 BJ001 BL001 CD191  
(72)発明者 清水 完二 FA081 FD096 FD310 GH01  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 HA07  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内 4J011 KA01 KA12 KB29 PA22 PB25  
PC02 PC06  
4J039 AD02 AD03 AD04 AD05 AD06  
AD08 AD09 AD10 AD11 AD12  
AD13 AD14 AD15 AD20 BC03  
BC12 BC33 BC44 BD02 BE07  
BE22 CA06 EA44